

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08011420 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 01 . 96**

(51) Int. Cl

**B41M 3/12
B32B 27/00
B32B 27/16
B44C 1/165**

(21) Application number: **06171800**

(22) Date of filing: **30 . 06 . 94**

(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**

(72) Inventor: **IKEMOTO SEISHI
MATANO TAKASHI**

(54) TRANSFER SHEET

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a transfer sheet excellent in flexibility and surface scratch resistance after transfer.

CONSTITUTION: In a transfer sheet wherein at least an ionizing radiation curable resin protective layer and a pattern layer are provided on a releasable support sheet as transfer layers in this order, the ionizing radiation

curable resin protective layer contains a non-crosslinking type thermoplastic acrylic resin with an average mol.wt. of 50000-600000 and glass transition temp. of 50-130°C and a prepolymer having two or more acryloyl or methacryloyl groups in one molecule thereof and the pattern layer contains a noncrosslinking type thermoplastic acrylic resin with an average mol.wt. of 50000-600000 and glass transition temp. of 50-130°C.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-11420

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int. C1.	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M	3/12			
B 3 2 B	27/00	Z 8413-4 F		
	27/16	8413-4 F		
B 4 4 C	1/165	D 7361-3 K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-171800	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月30日	(72) 発明者	池本 精志 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大 日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	侯野 剛史 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大 日本印刷株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小西 淳美

(54) 【発明の名称】 転写シート

(57) 【要約】

【目的】 転写シート製造工程中および転写シートの使用中において、可撓性に優れ、かつ転写後の表面の耐擦傷性に優れた転写シートを提供する。

【構成】 離型性基体シート上に転写層として少なくとも、電離放射線硬化型樹脂保護層、絵柄層を此の順に有する転写シートにおいて、電離放射線硬化型樹脂保護層が、平均分子量50000～60000、硝子転移温度50～130℃である非架橋型熱可塑性アクリル樹脂と、1分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタアクリロイル基を有するプレポリマーとを含有し、且つ絵柄層に平均分子量50000～60000、硝子転移温度50～130℃である非架橋型熱可塑性アクリル樹脂を含有する転写シート。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】離型性基体シート上に転写層として少なくとも、電離放射線硬化型樹脂保護層、及び絵柄層をこの順に有する転写シートに於いて、

該電離放射線硬化型樹脂保護層が、平均分子量50000～600000、硝子転移温度50～130℃の非架橋型熱可塑性アクリル樹脂と、1分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するプレポリマーを含有し、

且つ該絵柄層が平均分子量50000～600000、硝子転移温度50～130℃の非架橋型熱可塑性アクリル樹脂を含有する、ことを特徴とする転写シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、家電機器および家具・建築用内装材、自動車等車輌内装材等の表面保護や表面化粧を目的に使用されるハードコート(硬質塗膜)転写シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、斯かる転写シートにおいては、離型性基体シート上の保護層として、各種の架橋硬化材料を使用することが提案されている。その中の1つとして、特公昭59-20464号公報には、ヒドロキシル基をもつ高分子材料とブロックされたイソシアネート基をもつ架橋結合剤とからなる、いわゆる、熱硬化型の転写層について記載されており。これは、ラッカーレー層／少なくとも一種の图案印刷層／加熱により活性化できる接着層からなる加熱転写装飾材料であり、これらの層の少なくとも一層に反応してその間で架橋結合する物質を含む転写レジンであり、転写された表面は熱に抵抗性をもち、薬品、摩耗及び摩擦に対しても抵抗性をもつ。

又、特公昭61-3272号公報に記載されたキャリアシート／デザイン層からなる乾式レリーストランクスファーでは、そのデザイン層が、液状インクの光重合よりも固体状架橋重合体であり、光重合前の該インクは側基として又は末端基として、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有する1種またはそれ以上のエチレン性不飽和モノマー及びプレポリマーを含み、光重合は液状インク層の全体を活性光線照射又は電子線照射により行われる。この乾式レリーストランクスファーのキャリアシート

面からボールペン、鉛筆または鉛筆により50～500gの圧力で、デザイン層を剥離して非転写体の紙などに転写する。デザイン層なる転写層は、脆くではなく、破断点の最小伸び率が0.5%である。更に、特公平5-49480号公報に記載された離型性シート／保護層からなる転写シートでは、転写層である保護層のベヒクルが、①ガラス転移点が0～250℃ポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有するもの、②融点が0～250℃でありラジカル重合性不飽和基を有する化合物、③上記の①及び／又は②に2官能以上のアクリレートモノマー

10

を加えたものからなり、具体的には架橋性ポリメチルメタクリレートとヘキサンジオールアクリレート(モノマー)からなり、転写された模様層は、物理的性状及び化学的性状に優れている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】特公昭59-20464号に記載のように、ヒドロキシル基をもつ高分子材料とブロックされたイソシアネートの架橋結合剤とを使用する熱硬化型の転写層の場合には、転写後の被転写体表面は耐熱性、耐薬品性及び耐摩耗性を持つが、製造時に架橋硬化のための加熱工程が必要である。その結果、転写シート自体の変形が生じるため、被転写体への転写が良好に行えないという問題、及びこのような加熱硬化は40～60℃で、3～5日程度の時間を要し、生産性が悪い問題があった。

【0004】また、特公昭61-3272号に記載のように、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有する1種またはそれ以上のエチレン性不飽和モノマー及びプレポリマーを含む液状インクの光重合が、活性光線照射または電子線照射によって行われて形成されたデザイン層なる転写層の場合には、活性光線照射または電子線照射による硬化のため、加熱硬化に比べて製造工程中の熱による損傷はなく、また硬化に要する時間も数秒以内と短いが、用途として鉛筆などによる部分的な転写を目的としたものであるため、凹凸のある被転写体の広い面積を被覆するように転写を行う場合には、緻密に架橋された転写層自体に伸びの物性の不足のために転写時に龜裂、破損を生じることとなり、良好な転写が行えないという問題があった。

20

【0005】さらに、特公平5-49480号記載のように、保護層のベヒクルの一実施例として、ラジカル重合性不飽和基を有する架橋性ポリメチルメタクリレートポリマーと2官能以上のアクリレートモノマーからなる転写層を使用した場合には、未硬化状態では常温で固体でありかつ熱可塑性であり、転写後に電離放射線により硬化する特徴がある。その為、射出成形同時転写法のような転写時に転写層が大きく変形を受けるような用途に用いても、転写層に龜裂の入ることもない。しかし、架橋密度が低く転写後の表面硬度が充分でないという問題点があった。

40

【0006】そこで本発明は、硬質塗膜の硬化が短時間で行えて、転写シート製造工程中および該転写シートの使用中において、可撓性に優れ、かつ転写後の表面の耐擦傷性に優れた転写シートを提供することにある。

50

【0007】さらに、本発明において、転写層の電離放射線硬化型樹脂層は、未硬化状態では常温で非粘着性であり、転写シート製造時において架橋や硬化などの工程を経ないで直接連続的に絵柄層、接着剤層等の上層を塗布できることや、転写シートの使用時に電離線照射を行う場合には、転写前でも転写後でも行うことが可能とな

る転写シートを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明の転写シートでは、離型性基体シート上に転写層として少なくとも、電離放射線硬化型樹脂保護層、及び絵柄層をこの順に有する転写シートに於いて、該電離放射線硬化型樹脂保護層が、平均分子量50000～600000、硝子転移温度50～130℃の非架橋型熱可塑性アクリル樹脂と、1分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するプレポリマーを含有し、且つ該絵柄層が平均分子量50000～600000、硝子転移温度50～130℃の非架橋型熱可塑性アクリル樹脂を含有する、ことを特徴とする転写シート、をその要旨とするものである。。

【0009】基体シートの材料は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体や、などのポリエステル樹脂フィルムや、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、シリコン樹脂などの離型性樹脂を塗布した塗工紙などが使用され、厚さは10μm～200μ程度のものが使用できる。また、必要に応じて、前記樹脂フィルム上に、さらに、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィンなどを用いて離型層を形成してもよい。尚、本発明でいう離型層とは、転写時に保護層との界面で離型し、離型性基体シート側に密着した儘、離型性基体シートとともに除去される層を云う。

【0010】さらに、転写後の保護層表面に所望の艶消しや凹凸模様を付与したい場合は、該基材シート、または、離型層の表面に所望の凹凸と同形状逆凹凸の凹凸模様を形成してもよい。かかる凹凸模様としては、艶消し(マット)、ヘアライン、木目導管、万線状溝、回折格子、ホログラム等がある。

【0011】電離放射線硬化型樹脂保護層の構成成分である非架橋型熱可塑性アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブロビル、(メタ)アクリル酸イソブロビル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-n-アミル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸-2-クロルエチル、(メタ)アクリル酸-3-クロルブロビルなどの(メタ)アクリル酸ハロゲン化アルキル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシブロビルなどのOH基を持つ(メタ)アクリル酸エステル、 α -クロル(メタ)アクリル酸メチル、 α -クロル(メタ)アクリル酸エチルなどのハロゲン化(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸-1-ヒドロル-2-ヒドロキシエチルなどのOH基を持つ α -ア

ルキル(メタ)アクリル酸エステル、及び(メタ)アクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル系モノマーの1種又は2種以上からなる単独重合体又は共重合体であり、且つ、平均分子量50000～600000、硝子転移温度50～130℃、好ましくは、ガラス転移温度80～110℃であるものが使用できる。なお本明細書で、(メタ)アクリレートなる語はアクリレート又はメタアクリレートの意味で使用する。

【0012】ここで平均分子量50000以下の場合には、電離放射線硬化型樹脂保護層の硬化後の耐擦傷性が極度に低下する。一方、平均分子量600000以上の場合には、転写時の電離放射線硬化型樹脂保護層の伸びが減少し、そのため転写時の変形により、保護層の龜裂が発生する。また、硝子転移温度50℃以下の場合には、電離放射線硬化型樹脂保護層の硬化後の耐擦傷性が極度に低下し、また溶剤乾燥後、未硬化状態での非粘着性(指触乾燥性)が不十分となる。一方、硝子転移温度130℃以上の場合には、転写時の電離放射線硬化型樹脂保護層の伸びが減少する。

【0013】電離放射線硬化型樹脂保護層の構成成分であるプレポリマーとしては、電離放射線で架橋し得るプレポリマーであり、一分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する分子量100～1000、より好ましくは100～500のものである。具体的には、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートが使用できる。分子量が上記下限値未満の場合は、硬化した保護層の伸び、可撓性が不足し、又分子量が上記上限値超過の場合は、硬化した保護層の耐擦傷性が不足する。これらのなかで、転写時の伸びと転写後の表面の耐擦傷性の両性質を併せ持つウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。アクリレート、メタアクリレート共に使用し得るが、電離放射線での架橋硬化速度の点ではアクリレートの方が早い為、高速度、短時間で能率良く硬質塗膜を形成すると云う目的ではアクリレートの方が有利である。

【0014】本発明の該電離放射線硬化型樹脂中のプレポリマーの含有量としては、アクリル樹脂100重量部に対して、プレポリマー30～90重量部が好ましい。ここで、プレポリマーが30重量部以下であれば、電離放射線硬化型樹脂保護層の電離放射線による架橋密度が極度に粗になり、保護層自体の強度が不十分で耐擦傷性が低下する。一方、プレポリマーが90重量部以上であれば、溶剤乾燥後、未硬化状態での塗膜の非粘着性が不十分となる。又、電離放射線硬化型樹脂保護層の電離放射線による架橋密度が密となり過ぎるため、保護層自体の伸び率が減少し、転写時に変形、破損、龜裂等が生じる。

【0015】又、電離放射線硬化型樹脂保護層中には、

紫外線にて硬化させる場合には、光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、チオキサントン類などを混合して用いることができる。また、必要に応じて、端、ポリエチレンワックス、モンタンワックス等のワックス類、炭酸カルシウム、アルミナ、シリカ、硫酸バリウム等の無機質微粉末、アクリルビーズ、ウレタンビーズ、ポリカーボネートビーズなどの樹脂ビース等からなる重填剤、有機溶剤等の揮発性希釈溶剤、および、染料、顔料などの着色剤を添加してもよい。また、反応性希釈剤として、1分子中に1個以上のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリルモノマーを添加してもよい。此の様なモノマー(单量体)の例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等がある。但し、特に該保護層の伸び率、可撓性を高くする場合、或いは塗膜の溶剤乾燥時且つ未硬化時の非粘着性を特に重視する場合には、反応性希釈剤は添加しない方が好ましい。

【0016】電離放射線硬化型樹脂組成物を塗工するには、公知の各種方法、例えば、グラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、ロールコート、リバースロールコート、ナイフコート、ワイヤーバーコート、フローコート、コンマコート、ディップコート、ホイラーコート、スピナーコート、スプレー コート、シルクスクリーン、かけ流しコート、刷毛塗り等が適用され、塗工厚は乾燥時で0.1~100μm程度である。

【0017】電離放射線は、電磁波または荷電粒子線のうち分子を重合、架橋し得るエネルギー量子を有するものを意味し、可視光線、紫外線(近紫外線、真空紫外線等)、X線、電子線等がある。通常は紫外線や電子線が用いられる。紫外線源としては、超高压水銀灯、高压水銀灯、低压水銀灯、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプなどの光源が使用できる。紫外線の波長としては、通常1900~3800Åの波長域が主として用いられる。電子線源としては、コックロフトワルトン型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器を用い、100~1000KeV、好ましくは、100~300KeVのエネルギーをもつ電子を照射するものを使用できる。電離放射線の照射により、電離放射線硬化型樹脂は、架橋重合反応を起こし3次元の高分子構造に変化する。この様な変化を硬化と呼称する。電離放射線の照射時期は、被転写体への転写前である転写シート製造時などに照射しても、転写後に照射してもよい。該保護層が非粘着性の未硬化状態の儘転写し、而る後照射、硬化させる方法では、該保護層がまだ大きな可撓性と熱可塑性とを有して

いる状態で転写される。よって此の様な方法は、特に後述のような射出成形同時転写法、真空成形同時転写法、或いはラッピング同時転写法等の転写時に転写シートが3次元形状に変形を受ける転写法に適用するのに好適である。

【0018】絵柄層としては、絵柄層インキとして樹脂ベヒクルの中に、顔料、染料などの着色剤、更に必要に応じて、体质顔料、安定剤、溶剤などを適宜混合したもの用いる。絵柄層の形成は、該絵柄層インキを用いて、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷、オフセット印刷等公知の印刷法又は塗装法によって行う。絵柄としては、木目柄、石目柄、文字、図形、全面ベタ層、あるいはこれらの組合せなど任意である。

【0019】また、絵柄層中のベヒクルとしては、平均分子量50000~600000、ガラス転移温度50~130°Cであるアクリル樹脂を含有する。このアクリル樹脂としては、前記電離放射線硬化型樹脂保護層の成分として記載されたものの中から1種または2種以上を選択して使用することができる。ベヒクルは該アクリル樹脂単体でも良いが、印刷適性、接着剤層或いは被転写体との密着性等を向上させる為、他の樹脂と混合して用いることが好ましい。混合して用いる樹脂としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル等のビニル重合体、酢酸セルロース、硝酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。該アクリル樹脂は絵柄層中に20重量%以上含有することによって、該電離放射線硬化型樹脂保護層との密着性、転写時の伸度、転写後の転写層強度を向上することができる。ここで絵柄層中の含有量が20重量%未満の場合には、保護層と絵柄層との密着性が低下し、場合によっては、層間に剥離やクラック、表面に白化などの現象が生じる。

【0020】本発明の構成に於いて、転写層即ち、転写時に離型性基体シートから被転写体への移行する層は、最低限保護層及び絵柄層である。しかし、必要に応じこれらに加えて、帯電防止層、接着剤層等を積層することができる。

【0021】本発明の構成において、接着剤を該電離放射線硬化型樹脂保護層の上、または、前記絵柄層の上に設けることができ、転写層を被転写体に転移、接着させるための層として、感熱接着剤、粘着剤、溶剤活性型接着剤、電離放射線硬化性接着剤等の中から用途に応じて選定できる。なお、絵柄層、剥離層など接着剤層以外の転写層自身が充分な接着性を有する時、或いは被転写体側に接着剤層を設ける時は接着剤層を省略することもできる。

【0022】感熱接着剤は加熱によって接着性が発現するものであり、通常、熱で熔融して接着力を発現する熱可塑性樹脂、アイオノマーなどが用いられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、硝酸セルロース、酢酸セルロー

スなどのセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレンなどのスチレン樹脂またはスチレン共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチルなどのアクリル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体などのビニル重合体、ロジン、ロジン変性マレイン酸樹脂などのロジンエステル樹脂、ポリイソプレンゴム、スチレンブタジエンゴムなどの天然、または、合成ゴム類、および、各種アイオノマーなどが使用される。その他、熱により架橋重合、付加重合等を起こし硬化して接着力を発現する熱硬化性樹脂も感熱接着剤として使用される。熱硬化性樹脂としては例えば、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂等が使用される。

【0023】粘着剤としては、従来公知の粘着テープやシール類に使用されている粘着剤がいずれも使用でき、例えば、ポリイソプレンゴム、ポリイソブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴムなどのゴム系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂などの一種または2種以上の混合体を主成分とした任意の樹脂系に、適当な粘着付与剤、クマロン一インデン系樹脂などを適当量添加したものであり、さらに、必要に応じて、軟化剤、充填剤、老化防止剤、架橋剤などを添加する。

【0024】被転写体としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体(A B S)、フェノール樹脂等の樹脂、鉄、銅、アルミニウム等の金属、硝子、土器、陶磁器、セメント、珪酸カルシウム等のセラミクス、木材単体、合板、パチクルード等の木材等各種のものが対象となり得る。被転写体の形態としては、平板、曲面板、柱状体、シート、各種3次元形状成形品等である。

【0025】帯電防止層は、独立層として設ける場合は、保護層と接着剤層との間、保護層と装飾層との間、装飾層と接着層との間等保護層の最表面以外に設ける。これは保護層の持つ耐擦傷性、耐薬品性等の表面物性を阻害しない為である。独立層として設ける帯電防止層は、絵柄層と同様なベヒクルに帯電防止剤を添加して構成する。帯電防止剤としては、アルミニウム、金、銀、銅、ニッケル等の金属、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫ドープ酸化インジウム(ITO)等の金属酸化物、黒鉛、等からなる導電性物質の粉末又は微薄片、界面活性剤等である。又該帯電防止剤を保護層、接着剤層、装飾層等、又は離型層等に添加する事も可能である。但し、転写層の表面物性を低減させない為、保護層には添加しない方が好ましい。帯電防止層は転写シートの転写時、或いは転写後の転写層を有する製品の使用時に塵埃を吸引・付着したり、電撃や火花放電を生じることを防止することが目的である。転写時の帯電を防止するのみであ

れば、離型層、又は基体シートに帶電防止剤を添加しても良い。しかし、転写後の被転写体の帯電までも防止するためには、転写層のいづれかに帶電防止剤を添加する必要がある。

【0026】尚、此處で『常温』とは、通常我々が生活する地上の自然環境温度であり、特別冷却や加熱はしない状態を意味する。特に本発明に於いて、想定する常温は大体、5~40℃程度である。

【0027】転写法として、特に本発明の転写シートの特徴が十分生かし得るのは以下の方である。

①特公平2-42080号公報、特公平4-19924号公報等に開示されるような射出成形同時転写法。これは先ず雌型、雄型の間に転写シートを、転写層が射出孔を有する雄型側を向くように挿入する。必要に応じ、雌型の表面に転写シートを予備成形した後、両型を閉じ、射出孔から両型間のキャビティ(成形窓洞)内に熔融樹脂を射出し、射出樹脂を冷却固化させた後、両型を開き、成形品とこれに密着した転写シートとを型から取出し、離型性基体シートのみを剥離して転写層のみ成形側に残すというものである。

②特開平4-288214号公報、特開平5-57786号公報等に開示されるような真空成形同時転写法。これは、被転写体の上方に転写シートを、転写層が被転写体側に向くよう載置する。そして、被転写体側から真空吸引して転写シートを被転写体表面に被覆する。必要に応じ、基体シート側から、空気圧で加圧したり、ゴム等の弾性体膜で加圧して被転写体側への転写シートの成形を助けるものである。接着剤として、感熱型のものを用いる場合は、被転写体表面に転写シートを被覆する前、被覆すると同時に、又は被覆して後、転写シートをヒーターで加熱し接着剤を発現させる。

③ラッピング同時転写法。これは、ラッピング加工法、即ち特公昭59-51900号公報、特公昭61-5895号公報、特公平3-2666号公報等に開示されるように、柱状体にシートを貼り合わせるに際して、柱状体の各側面に押圧ローラーを用いて、シートを順次貼り合わせていく(例えば、四角柱への貼着の場合には、シートを順次、上側面、左右両側面、下側と貼着して最終的に4側面に貼り合わせる)方法を用いる。転写シートの接着剤層側を被転写体に向けて、ラッピング加工により、順次、各側面に転写シートを貼り合わせ、接着剤層を加熱等により接着させ、しかるのちに基材シートのみを剥離する。

以上のように、転写時に転写シートに伸び、変形が加わる立体形状への成形転写方法で、硬質塗膜を転写する場合に、本発明の転写シートは有効である。ただし、ホットスタンプ等、転写シートに伸び、変形の加わらない転写法に本発明の転写シートを用いてもよい。

【0028】

【作用】上記本発明の転写シートは、保護層が平均分子

量50000～60000、硝子転移温度50～130℃である非架橋型熱可塑性アクリル樹脂と1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するプレポリマーとが相溶した電離放射線硬化型樹脂組成物から形成されたものであり、転写前または転写後に電離放射線照射により架橋硬化するものである。該アクリル樹脂は、基体シート上に塗布し稀釀溶剤を乾燥揮発させた状態に於いて、該プレポリマーと相溶して未硬化の電離放射線硬化型樹脂保護層を形成する。此の相溶状態では、該アクリル樹脂分子単体对该プレポリマーマー分子単体で絡み合っている部分、該アクリル樹脂分子集団对该プレポリマーマー分子集団とが絡み合っている部分、該アクリル樹脂分子集団中に該プレポリマーマー分子単体が侵入している部分、及び該プレポリマーマー分子集団中に該アクリル樹脂分子単体が侵入している部分と混成から成り立っていると推測される。

【0029】此の段階の保護層は、常温に於いて適度の弾性限度と十分な塑性変形性(即ち可撓性)、柔軟性を有する固体膜として挙動する。又該保護層は熱可塑性を有する。これは、該アクリル樹脂分子乃至は分子集団と該プレポリマーマー分子同士は、互いに接近して絡み合い分子間力で固定されている為に流動性が抑えられ、非粘着固体になっているが、相互に化学結合は無いからである。その為、保護層に応力が加わった場合、各分子間に分子間力を超過しない範囲の力が加わるうちは、弾性変形によって保護層は容易に撓み、変形し、応力が消失すれば再び元の形状に復元する。又、各分子間に分子間力を超過する力が加わった場合は、分子或いは分子集団同志に滑りが生じ、塑性変形を生じると考えられる。よって、該保護層は未硬化状態に於いて、外部応力により十分な可撓性を有する。

【0030】更に該保護層が高温に加熱されると、分子の熱運動エネルギーにより、各分子は分子間力のボテンシャルエネルギーの束縛から次第に開放されて、分子同志の弾性復元力が低下していく。その為、より一層塑性変形性の方が強まり、更に高温になり、完全に分子の熱運動エネルギーが分子間力のボテンシャルエネルギーに打ち勝つと保護層は流動性を生じる。よって該保護層は熱可塑性を有する。

【0031】此の可撓性、塑性変形性、及び熱可塑性の為、未硬化状態の該保護層は十分な成型性を有するものである。

【0032】また、本発明の電離放射線硬化型樹脂組成物は塗布後、未硬化状態でも、溶剤を揮発、乾燥せねば、非粘着性の固体となる。その理由は前記した分子間力による該アクリル樹脂分子、及び該プレポリマーマー分子同志の絡み合い、束縛によるものである。

【0033】本発明の保護層はまた、電離放射線で架橋硬化した後もなお従来技術の電離放射線硬化型樹脂の硬化層に比べて、より大きな可撓性、弹性、及び塑性を有

している。その上従来の電離放射線硬化型樹脂の硬化層に比べて、同等程度の耐熱性、耐薬品性及び耐摩耗性を有する。これは、架橋硬化後の保護層が、該非架橋型熱可塑性アクリル樹脂分子と該プレポリマーマー分子の3次元架橋構造とが相互に入り込み、絡み合った構造部分(所謂インターポリマーネットワーク)と、該プレポリマーマー分子の3次元架橋構造のみからなる部分と、及び該非架橋型熱可塑性アクリル樹脂分子集団のみからなる部分との混成体から構成される為と考えられる。該プレポリマーマー分子の3次元架橋構造体の持つ力学的強度と、該アクリル樹脂分子集団の持つ変形性、滑り性、衝撃吸収性との協同効果により磨耗時の外部応力に対抗し、且つその一部を吸収、緩和することにより十分な耐摩耗性を生じると考えられる。又、成型時の外部応力に対して、該アクリル樹脂分子集団、該アクリル樹脂分子と該プレポリマーマー分子の3次元架橋構造とが相互に入り込み、絡み合った構造部分が変形追従する事により、従来技術の電離放射線硬化型樹脂の硬化層に比べて、より大きな成型性を発現することができると考えられる。さらに、本発明では保護層に隣接する絵柄層中にも、保護層中に含有するものと同類のアクリル樹脂を含有する為、両層の親和性が増すことにより、絵柄層と保護層との密着性、転写時の伸度、転写後の転写層強度を向上することができる。

【0034】

【効果】本発明の転写シートは、以下の効果を兼ね備えるものである。

①熱硬化型樹脂の保護層を用いた転写シートに比べ、本発明の転写シートは電離放射線で硬化する為、数秒以内の短時間で保護層を硬化させることができる。又転写層に熱による変形を生じない。

②液状のモノマー及びプレポリマーマーを電離放射線硬化させる転写シートに比べ、本発明の転写シートは、塗布された保護層が、稀釀溶剤の乾燥の後には、未硬化状態に於いても非粘着性の固体塗膜となる点に特徴がある。その為、本発明の転写シートを、保護層が未硬化状態で可撓性、熱可塑性がある状態の儘転写し、而る後電離放射線で硬化させる様で利用することができる。よって、本発明の転写シートは、液状のモノマー及びプレポリマーマーを電離放射線硬化させる転写シートに比べ、凹凸形状を有する被転写体に対して、龜裂等を生ずることなしに、凹凸形状に追従して転写を行うことが可能である。

又その場合未硬化状態の保護層は非粘着性の固体塗膜の為、インライン多色刷りで保護層上に絵柄層、接着剤層等を重刷りすることが出来る。又保護層が未硬化状態の儘、ロールに巻き取って転写シートを保管、搬送することが出来る。これは液状のモノマー及びプレポリマーマーを用いた転写シートでは不可能な事であった。

③本発明の転写シートは、保護層が特許請求の範囲の通りの組成の為、転写シート上で保護層を硬化させ、而る

11

後に転写する態様で用いた場合であっても、液状のモノマー及びプレポリマーを電離放射線硬化させる転写シートに比べ、保護層の可撓性は高く（熱可塑性は失われているが）、凹凸形状を有する被転写体に対して転写した際に、より龜裂、損傷の発生が少なく、又凹凸形状への追従性も良好である。

④保護層が、未硬化状態では常温で固体でありかつ熱可塑性であるラジカル重合性不飽和基を有する架橋性ポリマーから構成される転写シートに比べ、本発明の転写シートは、保護層が特許請求の範囲の通りの組成の為、硬化した保護層の耐擦傷性、耐熱性、耐薬品性がより良好である。

⑤本発明の転写シートは、従来の各種保護層の転写シートに比べ、本来矛盾しがちな保護層の耐熱性、耐薬品性及び耐摩耗性と、凹凸形状成型性とを両立させることができる。

⑥保護層と絵柄層の両方に前記特定のアクリル樹脂を含有する為、保護層と絵柄層との密着が良好であり、転写*

電離放射線硬化型樹脂組成物（A）

非架橋型熱可塑性アクリル樹脂

（三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80、

平均分子量95000、ガラス転移温度105℃）

70重量部

ポリエステルアクリレートプレポリマー

（東亜合成製M-8030、

一分子中の平均アクリロイル基数4）

15重量部

ウレタンアクリレートプレポリマー

（日本合成製UV-7210B、

一分子中の平均アクリロイル基数2.5）

15重量部

絵柄層組成物（X）

アクリル樹脂（三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80）

50重量部

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体（ユニオンカーバイド製

ビニライトVYHH）

50重量部

顔料

5重量部

次に、絵柄層側から、電子線を165keV、5Mradの条件で照射して、転写シートを得た。この転写シートを用いて、被転写体としてABS樹脂（旭化成製スタイラックABS767）の表面に転写シートの絵柄層を向かい合わせて重ね、200℃、10kg/cm²のロ※

電離放射線硬化型樹脂組成物（B）

非架橋型熱可塑性アクリル樹脂

（三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80）

70重量部

ポリエステルアクリレートプレポリマー

（東亜合成製M-8030）

10重量部

ウレタンアクリレートプレポリマー

（日本合成製UV-7210B）

15重量部

ウレタンアクリレート

（日本合成製UV-3000B）

5重量部

【0038】（実施例3）実施例1において、電離放射線硬化型樹脂組成物（A）を、以下の電離放射線硬化型★

電離放射線硬化型樹脂組成物（C）

*時、成形時に外部応力が加わっても、両層間での剥離、龜裂が生じにくい。

【0035】

【実施例】次に本発明における転写シートの実施例について具体的に説明する。

【0036】（実施例1）基体フィルムとして、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ製T-60#25、厚さ25μm）の表面にメラミン樹脂系インキ（ザインクテック製）を0.3g/m²塗布し、17

100℃、20秒間で焼付けして離型層とし、離型性基材フィルムを作製した。次に以下の電離放射線硬化型樹脂組成物（A）をメチルエチルケトンとトルエンの混合溶剤に溶解希釈してから、該離型性基材フィル上に塗布し、60℃、1分間の乾燥で混合溶剤を揮発、除去し、塗布量3g/m²の電離放射線硬化型樹脂保護層を得た。次に、絵柄層組成物（X）を（A）と同じ混合溶剤に希釈して、該電離放射線硬化型樹脂保護層上に塗布乾燥して塗布量1g/m²の絵柄層を得た。

※一ル間を2m/m inで通過させて転写した。

【0037】（実施例2）実施例1において、電離放射線硬化型樹脂組成物（A）を、以下の電離放射線硬化型樹脂組成物（B）に代え、以下の工程を同様に行い転写シートを得た。

★樹脂組成物（C）に代え、以下の工程を同様に行い転写シートを得た。

13

14

非架橋型熱可塑性アクリル樹脂 (三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80)	65重量部
ポリエステルアクリレートプレポリマー (東亜合成製M-8030)	15重量部
ウレタンアクリレートプレポリマー (日本合成製UV-7210B)	15重量部
シリカ粉末(日本エロジル製エロジル#200)	5重量部
【0039】(実施例4)基体フィルムとして、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製T-60#25、厚さ25μm)の表面にメラミン樹脂系インキ(ザインクテック製)を0.3g/m ² 塗布し、170℃、20秒間で焼付けして離型層として、離型性基材フィルムを作製した。次に以下の電離放射線硬化型樹脂組成物(D)をメチルエチルケトンとトルエンの混合溶*	*剤に溶解希釈してから、該離型性基材フィルム上に塗布し、60℃、1分間の乾燥で該混合溶剤を揮発、除去し、塗布量3g/m ² の電離放射線硬化型樹脂保護層を得た。次に、絵柄層組成物(Y)を混合溶剤に希釈して、該電離放射線硬化型樹脂保護層上に塗布乾燥して塗布量2g/m ² の絵柄層を得た。
電離放射線硬化型樹脂組成物(D) 非架橋型熱可塑性アクリル樹脂 (三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80)	70重量部
ポリエステルアクリレートプレポリマー (東亜合成製M-8030)	10重量部
ウレタンアクリレートプレポリマー (日本合成製UV-7210B)	15重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートモノマー (東亜合成製M-400)	5重量部
絵柄層組成物(Y) アクリル樹脂(三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80) 塩化ビニル酢酸ビニル共重合体(ユニオンカーバイド製 ビニライトVYHH)	35重量部
カーボンブラック粉末	30重量部
次に、絵柄層側から、電子線を165keV、5Mradの条件で照射して、転写シートを得た。この転写シートを用いて、被転写体としてABS樹脂(旭化成製スタイルックABS767)の表面に転写シートの絵柄層を向かい合わせて重ね、200℃、10kg/cm ² のロ	※一ル間を2m/minで通過させて転写した。
電離放射線硬化型樹脂組成物(E) 非架橋型熱可塑性アクリル樹脂 (三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80)	70重量部
ポリエステルアクリレートプレポリマー (東亜合成製M-8030)	10重量部
ウレタンアクリレートプレポリマー (日本合成製UV-7210B)	15重量部
トリプロピレングリコールジアクリレートモノマー (日本化薬製)	5重量部
【0041】(実施例6)基体フィルムとして、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製T-60#25、厚さ25μm)の表面に、下記の電離放射線★	★硬化型樹脂組成物(F)を塗布量固形分で6g/m ² 塗布して電離放射線硬化型保護層を得た。
電離放射線硬化型樹脂組成物(F) 非架橋型熱可塑性アクリル樹脂 (三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80)	15重量部
トリアジン系プレポリマー (三菱油化製LZ-075)	85重量部

次に、アクリル樹脂系絵柄層インキ（昭和インク工業所製柄インキGG）を該電離放射線硬化型樹脂保護層上に塗布乾燥して塗布量固形分で1g/m²の絵柄層を得た。さらに、アクリル樹脂系接着剤（昭和インク工業所製HS-32）を塗布乾燥して塗布量固形分で1g/m²の接着剤層を設けて転写シートを得た。この転写シートを用いて、被転写体としてアクリル樹脂（三菱レイヨン製アクリライト）の表面に転写シートの絵柄層を向かい合わせて重ね、200°C、10kg/cm²のロール*

電離放射線硬化型樹脂組成物（G）

非架橋型熱可塑性アクリル樹脂

(三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80、

平均分子量430000、ガラス転移温度105°C) 60重量部

ポリエステルアクリレートプレポリマー

(東亜合成製M-8030) 15重量部

ウレタンアクリレートプレポリマー

(日本合成製UV-7210B) 20重量部

シリカ粉末（日本エロジル製エロジル#200） 5重量部

【0043】（比較例1）実施例1において、電離放射線硬化型樹脂保護層（A）を、以下の電離放射線硬化型※20シートを得た。

電離放射線硬化型樹脂組成物（a）

ウレタンアクリレートプレポリマー

(日本合成製UV-7210B) 90重量部

1,6ヘキサンジオールジアクリレートモノマー

(日本化薬製) 10重量部

【0044】（比較例2）実施例1において、電離放射線硬化型樹脂保護層（A）を、以下の電離放射線硬化型★シートを得た。

電離放射線硬化型樹脂組成物（b）

非架橋型熱可塑性アクリル樹脂

(三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80) 90重量部

1,6ヘキサンジオールジアクリレートモノマー

(日本化薬製) 10重量部

【0045】（比較例3）実施例1において、電離放射線硬化型樹脂保護層（A）を、以下の電離放射線硬化型☆シートを得た。

電離放射線硬化型樹脂組成物（c）

非架橋型熱可塑性アクリル樹脂

(三菱レーヨン製ダイヤナールBR-87、

平均分子量25000、ガラス転移温度105°C) 60重量部

ポリエステルアクリレートプレポリマー

(東亜合成製M-8030) 15重量部

ウレタンアクリレートプレポリマー

(日本合成製UV-7210B) 20重量部

シリカ粉末（日本エロジル製エロジル#200） 5重量部

【0046】（測定・評価方法）以下に測定・評価方法を記載する。

【0047】（指触乾燥性）塗工面とポリエチレンテレフタエートフィルム表面とを重ね合わせ、荷重100g/cm²で、1分間放置した後に、塗工面に外観変化が生じるか否かを判断した。

【0048】（転写層の密着性）被転写体に転写された

表面を、セロテープにて密着試験を行い、被転写体と転写層との間に剥離が生じるか否かを判断した。

【0049】（スチールウール性）被転写体に転写された表面を、スチールウール#0000を用いて往復10回手で軽く擦り、表面に傷などの外観変化が生じるか否かを判断した。

【0050】（鉛筆硬度）JIS K5400に準拠し

*間を2m/minで通過させて転写した。その後、紫外線照射装置160W/cmランプ下を2m/minで2回通過の条件で紫外線照射を行って、電離放射線硬化型樹脂保護層を硬化させた。

【0042】（実施例7）実施例1において、電離放射線硬化型樹脂組成物（A）を以下の電離放射線硬化化型樹脂組成物（G）に代え、以下の工程を同様に行い転写シートを得た。

電離放射線硬化型樹脂組成物（G）

非架橋型熱可塑性アクリル樹脂

(三菱レーヨン製ダイヤナールBR-80、

平均分子量430000、ガラス転移温度105°C) 60重量部

ポリエステルアクリレートプレポリマー

(東亜合成製M-8030) 15重量部

ウレタンアクリレートプレポリマー

(日本合成製UV-7210B) 20重量部

シリカ粉末（日本エロジル製エロジル#200） 5重量部

60重量部

15重量部

20重量部

5重量部

90重量部

10重量部

★樹脂保護層（b）に代え、以下の工程を同様に行い転写シートを得た。

90重量部

10重量部

★樹脂保護層（c）に代え、以下の工程を同様に行い転写シートを得た。

60重量部

15重量部

20重量部

5重量部

表面を、セロテープにて密着試験を行い、被転写体と転写層との間に剥離が生じるか否かを判断した。

【0049】（スチールウール性）被転写体に転写された表面を、スチールウール#0000を用いて往復10回手で軽く擦り、表面に傷などの外観変化が生じるか否かを判断した。

【0050】（鉛筆硬度）JIS K5400に準拠し

て測定を行った。

【0051】(伸度) 易接着処理ポリエステルフィルム(帝人製HP-7、厚み $188\mu\text{m}$)の上に保護層を設けたものを、引張り強度試験機テンションを用いて、速度 200mm/min で引張り、伸度 10% と $30\%*$

評価結果

*場合の保護層に龜裂などの外観変化が生じるか否かを判断した。

【0052】

【表1】

	指触 乾燥性	転写層 密着性	スチール ウール性	鉛筆硬度	伸度	
					10%	30%
実施例1	○	○	○	3H	○	○
実施例2	○	○	○	2H	○	○
実施例3	○	○	○	3H	○	○
実施例4	○	○	○	3H	○	○
実施例5	○	○	○	2H	○	○
実施例6	○	○	○	3H	○	○
実施例7	○	○	○	3H	○	○
比較例1	×	×	△	H	○	○
比較例2	○	○	×	H	○	○
比較例3	×	○	×	H	○	○